

NANOSILBER

IN KOSMETIKA, HYGIENEARTIKELN UND LEBENSMITTELKONTAKTMATERIALIEN

Produkte, gesundheitliche und
regulatorische Aspekte

Sabine Greßler und René Fries

.. auf Basis von Studien für ÖAW - NanoTrust
und eines Projekts (2010) im Auftrag des



.. neue Technologien,
die Last alter Vorstellungen
und die Unwägbarkeiten
der Zukunft ...



"You will never catch up with the new technology."

MOTIVATION UND METHODE

- Nanosilber - es ist das weithin am häufigsten in Konsumprodukten eingesetzte Nanomaterial
 - o unklar jedoch : Nutzen vs. Risiken für VerbraucherInnen ... und für die Umwelt ?
 - o unsere Recherche verwendete : Reports, wissenschaftliche Literatur, Behörden-Vorschläge, Gesetzestexte etc.
 - o .. und zu Produkten : PEN-Datenbank, RIVM-NL, AFSSET(Frankreich), BUND-Datenbank (D), etc.

Silber - Geschichte und „Renaissance“

- bisher : für Schmuck, Münzen, Zahnfüllungen, technische Zwecke, Photographie, und seit Antike auch Verwendung in der Medizin
- nunmehr : wegen zunehmender Angst vor Keimen - „Renaissance“, insbesondere in den USA und in Asien
 - o gilt als „Naturprodukt“
... und wirkt auch gegen multi-resistente Keime
 - o in neuen Formulierungen - „Nanosilber“ - als Zusatz zu unterschiedlichen Materialien

Was ist Nanosilber?

- Partikel von metallischem Silber $< 100\text{nm}$
- wird auch als nanokristallines oder nanopartikuläres Silber bezeichnet
- auch Silberkolloide bis 100 nm können als „Nanosilber“ bezeichnet werden
- ... „Nano-“ := *„distinctly different ... material structure no longer a continuum“*
[O. Preining, 1998]

Antimikrobielle Wirkungsweise von Silber

- Silberionen Ag^+ - wirken gegen Bakterien, Pilze, Viren
- Wirkungs-Mechanismen - Hypothesen :
 - Ag^+ -Ionen sind sehr reaktiv und binden sich an phosphat- und schwefelhaltige Moleküle
 - Ag^+ -Ionen bewirken Veränderungen in Zellwand und intra-zellulären Membranen, stören Replikation durch Bindung an DNA und RNA
- Vorteile von Nanosilber:
 - Depotwirkung
 - hohe Wirksamkeit bei niedrigen Konzentrationen

Nutzen vs. Schaden antibakterieller Haushaltsprodukte

- sehr starke Verbreitung von Bakteriziden ... (75 %)
- ... aber : Nutzen für Haushalte NICHT bestätigt
- ... bedenklich für Umwelt
[H. Singer 2002, Env. Sci. Tech. 36 - zu Triclosan]
- ... sowie Resistenzbildung
[BfR 17/2006 und EU-SCCS 2010 zu Triclosan]
... Förderung von Allergien („Hygienehypothese“)
... und Störung des mikrobiellen Gleichgewichts
[N. scientist, 14.3.: 90 % microbes, 10 % human
L. Dethlefsen, PNAS 108, 15.3.2011]

Nanosilber

- medizinischer Wirkstoff - bei Brandwunden-Versorgung, Kathetern, Implantaten etc. [K. Chaloupka, in : Trends in Biotechnology, Nov. 2010, Vol. 28] :
für oberflächliche (Brand-)Wunden wirksam ...
- hingegen -
„no satisfactory evidence for the therapeutical claims“
[Am. Med. Assoc., 1928, zu Neo-Silvol]
- ... und problematische Nebenwirkungen :
 - *Argyria - „alarming increase of argyrosis ..“*
[E. Gaul 1935 : Argyrol-Anwendung in 70 Fällen,
US-EPA 2010 : Ag und nano-Ag - Acticoat]
 - Entstehung von silberresistenten Bakterien,
problematisch vor allem durch niedrige Konzentration

NANOSILBER

Anwendungsbereiche und Produkte

- Lebensmittelverpackungen und Küchenartikel
- Textilien
- Nahrungsergänzungsmittel
- Reinigungsmittel und Haushaltsartikel, Desinfektionsmittel
- Beschichtungen von Geräten
- Med. Produkte
- Zusätze für Schwimmbäder
- Kosmetika und Hygieneprodukte
- Produkte für Babys
- Koffer, Schuhe, Türschnallen
- Farben und Lacke
- Sanitärkeramiken
- Produkte für Tiere und Pflanzen

Vermutung : mehr als 250
Konsum-Produkte mit Nanosilber
am Weltmarkt ...
jedoch : nur auf Basis von
Herstellerangaben,
und ohne medizinische Artikel,
und ohne B-2-B

Quellen : PEN-Datenbank, AFSSET, RIVM-NL, BUND-Datenbank, etc.

© Cartoonbank.com



Insgesamt :
nur wenig
zuverlässige
Daten ...
und viele
dubiose
Versprechen

“I just feel fortunate to live in a world with so much disinformation at my fingertips.”

KOSMETIKA UND HYGIENEARTIKEL

- internationaler Markt : Zahnpasten, Hautcremes, Shampoos, Make-up, Lippenpflege, Mundspülungen, Zahnbürsten, Reinigungstücher, Monatshygiene, Prod. zur Empfängnisverhütung, etc..
- in Europa v.a. im Bereich von Naturkosmetik und Esoterik

Problemfelder -

- Eintritt von Silbernanopartikeln in Körper möglich (Haut, Schleimhäute, Lunge, Verdauungsapparat)
- wenig Wissen über die Kinetik von Nanosilber
 - daher keine verlässliche Risikoabschätzung möglich
 - auch keine Klarheit zu Auswirkungen auf die Hautflora ...

Lebensmittelkontaktmaterialien

- Nanotech-Anwendungen im Verpackungssektor stark und wachsend : wenig Ablehnung von „nano-inside“-Produkten
- Beweggrund : bessere Abschirmung (gasdicht, flexibel), vor allem aber anti-mikrobielle Wirksamkeit
- Produkt-Review (Chaudry, 2008) : Lebensmittelbehälter, Schneidbretter, Trinkflaschen, Innenflächen von Kühlschränken
- Problem : Migration von Partikeln in Nahrung
- Studie des deutschen BfR (Pfaff, 2008)
- umfassende EU-Regelung erfasst definierte LK-Materialien, auch EFSA-Bewertungen und Grenzwerte ($< 0.05 \text{ mg / kg}$)
- Datenlage zur toxikologischen Bewertung jedoch ungenügend

.. welche Produktions-Mengen ?

- es liegen keine verlässlichen Daten vor
 - weder zu Produktion
 - noch zur resultierenden Umweltbelastung
- .. und daher auch keine relevante Abschätzung möglich :

„we were struck not only by the dearth of production volume information, but also by the inconsistency in viable data sources“
aus : Estimating Production Data for Several Engineered NMs
[Ch. Hendren, Env. Sci. & Tech. March 10, 2011]

Nano-Silber : zwischen 2.8 t/a und 20 t/a ... (nur USA)

... zur Toxizität von Silber (1)

- > Silber ist ein relativ selten vorkommendes Element - daher können signifikante Veränderungen durch menschliche Aktivitäten verursacht werden
- > historische Erfahrungen über Silber-Nutzung : vor strengen Umweltgesetzen (Clean Water Act, 1977) und mit hohen Silberlasten durch Photolabors & für technische Zwecke lagen die Belastungen 1980 beim zehnfachen des Wertes von 2007
„Silber war ein altes Problem - Nanosilver ist nun eine neue Herausforderung“ [S. N. Luoma, 2008]

... Toxizität von Silber (2)

- bei höheren Lebewesen können Magen- und Leberschäden sowie neurotoxische Schädigungen hervorgerufen werden
- besonders bedenklich : Silber wird kontinuierlich lebenslang akkumuliert
- für WHO gilt Silber als toxische Substanz
- US-EPA Umweltbehörde : Ag ist Pestizid und für Bodenorganismen und aquatische Systeme schädlich
- Silber ist für Menschen grundsätzlich gefährlich, Schwellenwert für Argyria : 1 g Ag insgesamt
US-FDA : Maximalwert von 0.3 mg/d für Erwachsene - dies wird oft bereits erreicht

... zur Toxizität von Nano-Silber

- Prinzip : Silbernanopartikel setzen laufend und dauerhaft toxische Silberionen frei
- nanopartikuläres Silber zeigt höhere Wirksamkeit auch hinsichtlich Toxizität - zusätzlich auch ‚trojan-horse‘ Effekt
- Nanosilber-Partikel können Blut-Hirn Schranke und Plazenta-Schranke überwinden
- experimentelle Bestätigungen für :
Übergang inhalierter Partikel ins Gehirn (Ratten),
Akkumulation in der Lunge (Ratten),
Herzrhythmus- und Entwicklungsstörungen (Fischembryos),
abnormale Zellentwicklungen (Rattenlebern)
- Verdacht auf Cytotoxizität

... neue Daten zur Öko-Toxizität



- > Schäden durch Klärschlamm : Effects of realistic silver nanoparticles exposures on ecosystems
ca. 500 mg Ag / kg Sludge - > 20 % reduction in growth [ESA-Conference, Pittsburgh 2010]
- > ... und bereits Nachweis von nano-Ag im Klärschlamm : Discovery of AgS- Nanoparticles (EPA-selected POTW-Sludge, z.T. > 0.5 g Ag/kg) [B. Kim, in : Environ. Sci. & Technol. 2010, 44]
- > Pflanzenschädigungen *Lolium Multiflorum* : 40 mg/l nano-Ag : ‚more than Ions‘ [L. Yin, Env. Sci. & Tech. 2011]
- > Nachweis von nano-AG in Abwasser von Waschmaschinen [J. Farkas, Env. Int., 2011]

... zur Frage der Regulierung

betroffen sind sehr unterschiedliche Produktklassen :

- > medizinische Produkte
- > Pestizide / Bakterizide
- > Lebensmittelkontaktmaterialien
- > sog. Nahrungsergänzungsmittel / kolloides Silber

neue Herausforderung :

... *„from a regulatory standpoint, the possibility of a seemingly limitless flood of completely novel ‚nanomaterials‘ being introduced to the commercial market at an exponential rate ... is a regulatory nightmare in the making ... “*

[B.Wilhelmi : Nanosilver - a test for nanotech regulation, 2008]

.... *„nanosilver is a problem that fits poorly in the old boxes of the existing regulatory system“* [EPA, 2011, Nanosilver]

Regulierung - EU

- derzeit bestehen keine speziellen Regelungen für Nano-Silber oder andere Nano-Materialien im EU-Rahmen ...
- jedoch gibt es bereichsspezifische Regelungen für :
Biozide, Pestizide, Medizinprodukte, Lebensmittelkontaktmaterialien und Nahrungsergänzungsmittel
- grundsätzlich ist der REACH-Rahmen umfassend und sollte alle Chemikalien abdecken -
jedoch wird vielfach Kritik laut wg. Lücken
so durch UBA-ReNaTe, BRASS, Belgische EU-Präsidentschaft 2010, französische AFSSET-Agentur 2010 :
 - hohe Schwellenwerte
 - ungenügende Verfolgbarkeit
 - zumeist keine Kennzeichnungspflicht
 - Hindernisse für Total-Bann (bei potentiellen Risiken)

EU- ... und die Zukunft ?

- starke kritische Voten des EU-Parlaments - so zur Kosmetik-Richtlinie, der Diskussionen zu ‚novel-food‘ und zu Bioziden ...
- Vorgaben für EU-Kommission :
Abschluss der 2nd Regulatory Nano-Review noch 2011
- Frankreich - Umweltgesetz Art. R.523 (Meldepflicht)
Deutschland - parl. Anfragen und Initiativ-Antrag (Grüne):
„Einsatz von Nano-Ag in verbrauchernahen Produkten stoppen“
- Diskussion im Bundestag, 12. Mai 2011
- EU-Recht vs. nationale Regeln - s. Art. 128.2 REACH

Regulierung in den USA - Teil 1

- über Jahre hinweg nur Restriktionen
... von EPA [wg. Werbung als Pestizid / FIFRA]
... und FDA [wg. ‚medical claims‘]
- seit 2007 zunehmend Vorwurf von Experten / NGOs :
„unfortunately, the US Govt. has so far acted as a cheerleader - not a regulator - in addressing the nanotech revolution“ (ETC)
- Citizen Petition an EPA im Frühjahr 2008 :
Forderung nach Klassifizierung von nano-AG als neue Substanz
und von nano-Ag- Produkten als Pestizid

Regulierung in den USA (2)

- 2009 : EPA-Ankündigung - Regulierung von nanoskalige Chemikalien soll als ‚neue‘ Chemikalien (unter TSCA) erfolgen
- ... und für bereits zugelassene Pestizide soll gelten :
„nanoscale materials = new reportable materials“ unter FIFRA
- neue Verpflichtung zur Sammlung von Daten bedenklicher Nano-Substanzen - darunter ist auch Nanosilber [SNUR - sign. new use]
- 2011 : EPA-Studie zur Bewertung eines nano-Ag-Desinfektionsspray
*„ higher toxicity of nano-Ag, ... toxic effects on fish, ... cytotoxic, inhibits growth, inhalation of nano-Ag affects liver, kidney, lung function ... accumulates in the brain ..
... alters the genome in some plants and soil microinvertebrates “*

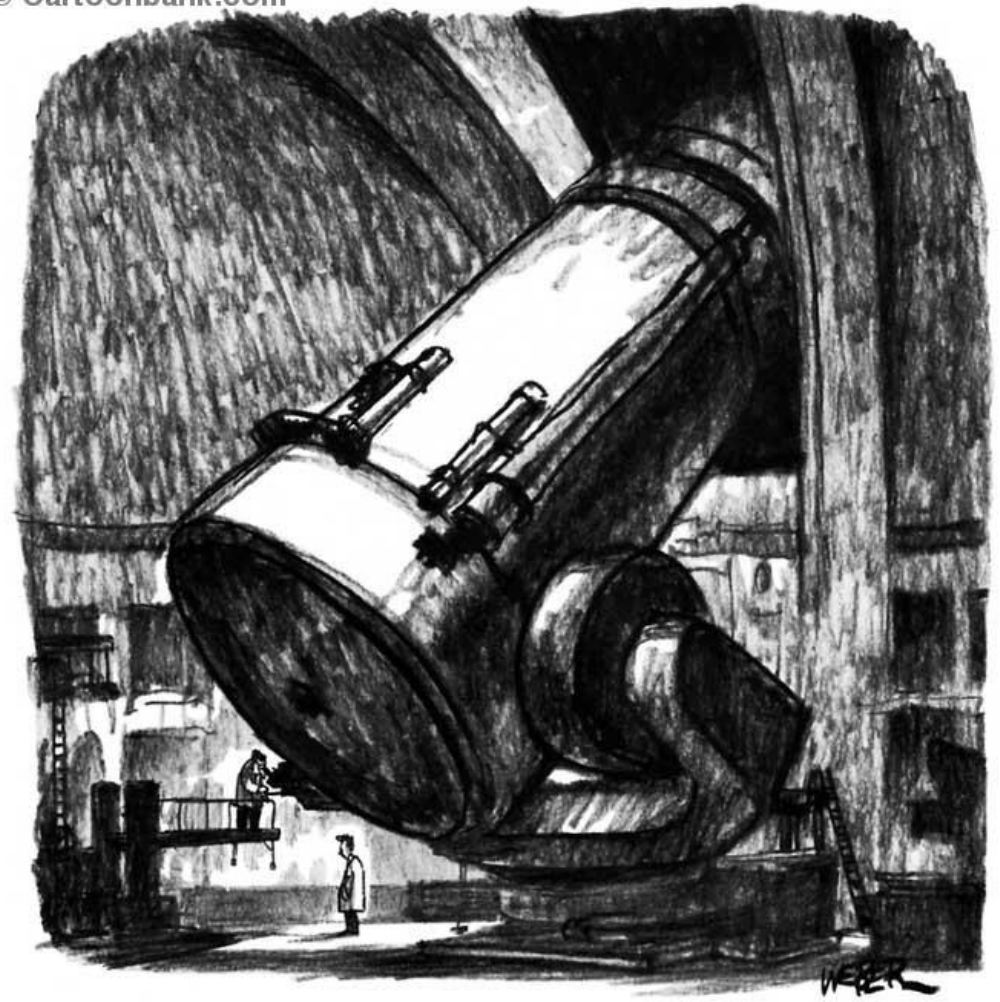
Regulierung in den USA (3)

- 2010 brachte zwei neue Bundes-Gesetzesentwürfe :
 - Nanotechnology Safety Act (S. 2942) .. „*to establish a program to assess the HSE-implications of nanotech in everyday products*“
 - Safe Cosmetics Act (H.R. 5786) ... für : *Registrierung der Hersteller, detaillierte Berichtspflichten an FDA, Kennzeichnung der Inhaltsstoffe, Daten zu Toxizitäten, Ermächtigung der FDA für Listen über erlaubte/verbotene Inhaltsstoffe und „nano-Labels“ für Kosmetika*
- .. die wegen Ablauf des 11th Congresses nicht beschlossen wurden
- .. jedoch Aktivitäten von FDA („*fraudulent products*“) und der EPA (Unterlagen zu nano-Ag) sowie einiger Bundesbehörden - kalifornische EPA-DTSC : „*information request ... about nano Silver*“

Regulierung ... ein Ausblick

- neue umfassende Regelungen zu beständigen Nanomaterialien werden vielfach gefordert - insbesondere aber zum „besonders bedenklichen“ Nano-Silber [EMERGNANO, Defra-UK, UK-Royal C. Environ. Pollution, US-EPA, BfR]
- Th. Faunce & A. Watal [Nanomedicine, 2010 5(4), 617-632]
„Nano-Ag and global public health : internat. regulatory issues“
systematische RL für klinische Verwendung, sowie pre-market Zulassungsverfahren und verpflichtende Meldesysteme
- W. J. Sutherland et al. [Trends in Ecol. & Evolution, 25, 2010]
„Horizon scan of global conservation issues“
.. Verwendung von nano-Ag stellt ernste Bedrohung dar

**...VIELEN DANK
FÜR IHR
INTERESSE**



"See anything?"